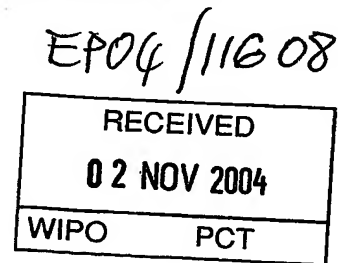


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 49 727.7

**Anmeldetag:** 23. Oktober 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel  
und Stärke, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre  
Verwendung

**IPC:** D 21 H 21/16

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. August 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Wehner

## Patentansprüche

1. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Mischen mindestens eines Reaktivleimungsmittels mit mindestens einer Stärke in einer Schmelze in Gegenwart mindestens eines Destrukturierungsmittels für Stärke unter Einwirkung von Scherkräften bei Temperaturen von 65 bis 250°C und Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur.
2. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivleimungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketene, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylbernsteinsäureanhydride, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenylbernsteinsäureanhydride oder deren Mischungen und als Stärke eine kationische Stärke einsetzt und das Mischen in Gegenwart mindestens eines Emulgators durchführt.
3. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Komponenten in einem Extruder oder Knetter erfolgt.
4. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Komponenten kontinuierlich in einem Extruder unter Einwirkung von Ultraschall erfolgt.
5. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass man als Destrukturierungsmittel Wasser, Alkohole, Harnstoff, Dimethylharnstoff und/oder Polyalkylenglykole einsetzt.
6. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Reaktivleimungsmittel und Stärke im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 einsetzt.
7. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke während des Mischvorgangs durch Einleiten von Wasserdampf in die Schmelze aufgeschlossen wird.
8. Verfahren zur Herstellung fester Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Reaktivleimungsmittel mit mindestens einer Stärke in einer Schmelze in Gegenwart mindestens eines Destrukturierungsmittels für Stärke unter Einwirkung von Scher-

## 2

kräften bei Temperaturen von 65 bis 250°C mischt und die Schmelze anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivleimungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketene, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylbernsteinsäureanhydride, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenylbernsteinsäureanhydride oder deren Mischungen und als Stärke eine kationische Stärke einsetzt und beide Komponenten in Gegenwart mindestens eines Emulgators in einem Extruder unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf
- 10 in die Mischzone des Extruders mischt.
10. Verwendung der festen Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Form von wässrigen Dispersionen als Prozesshilfsmittel bei der Herstellung von Papier.
- 15 11. Verwendung nach Anspruch 10; dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Dispersionen zur Masse- und Oberflächenleimung und zur Verfestigung von Papier eingesetzt werden.

Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

#### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung von wässrigen Dispersionen der Mischungen als Leimungsmittel für Papier und Papierprodukte.

10

Wässrige Alkyldiketendispersionen und Verfahren zu ihrer Herstellung durch Emulgieren von geschmolzenen Alkyldiketenen in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke und einem anionischen Dispergiermittel als Stabilisator unter Einwirkung von Scherkräften sind bekannt, vgl. US-A-3,223,544.

15

Aus der EP-A-0 353 212 sind Leimungsmittel für Papier bekannt, die z.B. durch Emulgieren eines Fettalkyldiketens in Gegenwart einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 85%, vorzugsweise 98 bis 100%, und einem Kationisierungsgrad (D.S.) von 0,04 bis 0,4 in Wasser erhältlich sind.

20

Aus der WO-A-00/23651 sind wässrige, anionisch eingestellte Leimungsmitteldispersionen bekannt, die beispielsweise durch Dispergieren von Alkyldiketenen in Gegenwart von anionischen Dispergiermitteln als alleinigem Stabilisator für die dispergierten Alkyldiketene erhältlich sind.

25

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von wässrigen Leimungsmitteln auf Basis von Fettalkyldiketenen wird mindestens ein Fettalkyldiketen aufgeschmolzen und in Gegenwart eines anionischen Emulgators und einer kationischen Stärke bei Temperaturen oberhalb von 80°C in Wasser emulgiert. Bei diesen Temperaturen wird die Stärke aufgeschlossen und liegt als kolloidale Lösung vor. Die in Wasser dispergierten Alkyldiketene haben beispielsweise Teilchengrößen von 0,5 bis 5 µm. Der Emulgator stabilisiert die bei der Hochdruck-Emulgierung entstehenden Tropfen sofort und die Stärke legt sich als Schutzkolloid um die so stabilisierten Tropfen. Dieses führt zu einer Langzeitstabilisierung der Tropfen während der Herstellung der Emulsion und bewirkt nach dem Abkühlen der Emulsion eine Stabilisierung der festen Teilchen der dann vorliegenden wässrigen Dispersion.

30

35

Handelsübliche wässrige Leimungsmitteldispersionen auf Basis von Alkyldiketenen haben nur mit einem relativ geringen Feststoffgehalt (ca. 25 Gew.-%). Man ist deshalb gezwungen, große Mengen an Wasser zum Endverbraucher zu transportieren. Ebenso sind die nach dem Stand der Technik hergestellten Dispersionen nur einige Monate stabil, weil sofort nach der Herstellung eine langsame Hydrolyse und Decarboxylierung der Fettalkyldiketene einsetzt, was dazu führt, dass sich verschlossene Gebinde, die solche Leimungsmittel enthalten, langsam aufblähen. Auch sind die Dispersionen we-

40

## 2

gen des großen Unterschieds in der Dichte der kontinuierlichen Phase und der disper-  
sen Phase einem langsamen Aufrahmprozess unterworfen, der dazu führt, dass sich  
das disperse System auftrennt. Außerdem sind auch Verdickungsvorgänge bekannt,  
die ebenfalls die Qualität der Alkyldiketendispersionen bei längerer Lagerung ver-  
schlechtern.

Außerdem ist die Verwendung von wässrigen Dispersionen von Alkenylbernsteinsäu-  
reanhydriden als Reaktivleimungsmittel für Papier bekannt, vgl. EP-A-0 609 879, EP-A-  
0 593 075 und US-A-3,102,064.

In der EP-A-0 118 240 wird destrukturierte Stärke beschrieben. Man erhält sie, indem  
man Stärke auf eine Temperatur oberhalb der Schmelz- und Glasübergangstemperatur  
erhitzt. Aus der EP-A-0 400 531 sind auf destrukturierter Stärke beruhende Mischun-  
gen bekannt, die zur Herstellung von beispielsweise biologisch abbaubaren Folien  
verwendet werden können. Sie sind durch Mischen von nativer Stärke mit einem hoch-  
siedenden Plastifizierungsmittel wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Sorbit,  
und einem Destrukturierungsmittel wie Harnstoff, Alkalimetallhydroxid oder Erdalkali-  
metallhydroxid in einem Extruder bei Temperaturen von 120 bis 170°C erhältlich.

Aus der WO-A-00/03612 ist ein Verfahren zur Herstellung von Arzneiformen oder Vor-  
stufen davon bekannt. Man plastifiziert Polysaccharide und/oder Derivate davon, vor-  
zugsweise Stärke und/oder Stärkederivate, und mindestens eine pharmazeutisch wirk-  
same Substanz in einem Extruder in Gegenwart von Wasser. Bei Verwendung eines  
zwangsfördernden Extruders ist beispielsweise ein Wassergehalt von 15 Gew.-% aus-  
reichend.

Aus der DE-C-100 62 848 ist ein wasserformbeständiges, thermoplastisches Stärke-  
material bekannt, das durch Extrusion von nativer Stärke mit einem Destrukturie-  
rungsmittel mit einem Anteil von 30 bis 60 Gew.-% in einem Doppelwellenextruder bei  
65 bis 120°C und einer anschließenden Lagerung zur Retrogradation erhältlich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Leimungsmittelmischung  
zur Verfügung zu stellen, die einen möglichst geringen Wassergehalt aufweist und die  
leicht in Wasser dispergierbar ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit festen Mischungen aus einem Reaktiv-  
leimungsmittel und Stärke, die erhältlich sind durch Mischen mindestens eines Reaktiv-  
leimungsmittels mit mindestens einer Stärke in einer Schmelze in Gegenwart mindes-  
tens eines Destrukturierungsmittels für Stärke unter Einwirkung von Scherkräften bei  
Temperaturen von 65 bis 250°C und Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur.  
Feste Mischung bedeutet, dass die miteinander vermischten Komponenten bei Raum-

## 3

temperatur (20°C) in Form eines feinteiligen Gemenges oder Agglomerates bzw. als fest-in-fest-Dispersion vorliegen.

5 Geeignete Reaktivleimungsmittel sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketene, der C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylbernsteinsäureanhydride, der C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenylbernsteinsäureanhydride oder Mischungen der genannten Verbindungen. Als Stärke wird vorzugsweise mindestens eine kationische Stärke eingesetzt. Das Mi-  
10 schen mindestens eines Reaktivleimungsmittels mit mindestens einer Stärke erfolgt vorzugsweise in Gegenwart mindestens eines Emulgators. Die Reaktivleimungsmittel sind vorzugsweise praktisch wasserfrei, während Stärke bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25, meistens 5 bis 20 Gew.-% Wasser enthält. Die Stärken können gegebenenfalls getrocknet sein und einen Wassergehalt von 1 bis 2 Gew.-% aufweisen.

15 Reaktivleimungsmittel wie Alkyldiketene und Alkenyl- bzw. Alkylbernsteinsäureanhydride sind bekannte Leimungsmittel für Papier. Sie werden beispielsweise in den zum Stand der Technik genannten Literaturstellen näher beschrieben. Beispiele für Fettalkyldiketene sind Tetradecyldiketen, Oleyldiketen, Palmityldiketen, Stearyldiketen und Behenyldiketen. Geeignet sind außerdem Diketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen, z.B. Stearylpalmityldiketen, Behenylstearyldiketen, Behenyloleyldiketen oder Palmityl-  
20 behenyldiketen. Vorzugsweise verwendet man Stearyldiketen, Palmityldiketen, Behenyldiketen und Mischungen dieser Diketene.

Die Verwendung von Bernsteinsäureanhydriden, die mit langkettigen Alkyl- oder Alkenylgruppen substituiert sind, als Masseleimungsmittel für Papier ist ebenfalls bekannt, vgl. die zum Stand der Technik genannten Veröffentlichungen EP-A-0 609 879, EP-A-0  
25 593 075 und US-A-3,102,064. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthalten in der Alkenylgruppe einen Alkylrest mit mindestens 6 C-Atomen in der Alkylengruppe, vorzugsweise einen C<sub>14</sub>- bis C<sub>24</sub>- $\alpha$ -Olefinrest. Beispiele für substituierte Bernsteinsäureanhydride sind Decenylbernsteinsäureanhydrid, Octenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid. Die als Leimungsmittel für Papier in Betracht kommenden substituierten Bernsteinsäureanhydride  
30 werden vorzugsweise mit kationischer Stärke als Schutzkolloid in Wasser emulgiert.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen kann man alle nativen Stärkesorten sowie sämtliche derivatisierten Stärken einsetzen, z.B. native Stärken aus Kartoffeln, Weizen, Roggen, Mais, Erbsen, Tapioka, Manniok, Reis und Sago und derivatisierte Stärken, die beispielsweise durch Umsetzung von nativen Stärken mit Kationisierungsmitteln wie Glycidyltrimethylammoniumchlorid oder 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid oder durch Umsetzung von Stärke mit kationischen Polymeren erhältlich sind, vgl. WO-A-96/13525, Seite 3, Zeile 26 bis Seite 15, Zeile 13. Als  
40 kationische Polymere für die Modifizierung von nativen und/oder abgebauten Stärken (der Abbau der Stärke kann oxidativ, thermisch, enzymatisch oder hydrolytisch erfol-

- gen) verwendet man vorzugsweise Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Polyethylenimine und/oder basische Acrylamid- bzw. basische Acrylatgruppen enthaltende Polymere wie Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat oder Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylamid, wobei die genannten
- 5 Copolymeren üblicherweise in der mit Alkylierungsmitteln wie Methylchlorid quaternierten Form eingesetzt werden.

- Von Interesse sind außerdem Stärken, deren Amylopektingehalt mindestens 95 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 98 Gew.-% beträgt, beispielsweise Wachsmaisstärke,
- 10 Wachweizenstärke oder Wachskartoffelstärke. Sie sind vorzugsweise quaterniert und weisen z.B. einen Substitutionsgrad (D.S.) von 0,01 bis 0,15 auf. Der Substitutionsgrad gibt die Anzahl der kationischen Gruppen pro Monosaccharideinheit in der kationischen Stärke wieder.

- 15 Weitere geeignete modifizierte Stärken sind oxidierte native Stärken oder oxidierte derivatisierte Stärken, oxidativ, thermisch, hydrolytisch und/oder enzymatisch abgebaute Stärken, anionisch modifizierte Stärken sowie amphotere Stärken. Eine zusammenfassende Darstellung über Stärken findet man beispielsweise in dem Buch von Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Hamburg, Bers-Verlag 1984. In der bevorzugten
- 20 Ausführungsform der Erfindung wird mindestens eine kationische Stärke eingesetzt. Der Substitutionsgrad der kationischen Stärken beträgt beispielsweise 0,01 bis 1,0, vorzugsweise 0,02 bis 0,3.

- Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke kann man gegebenenfalls mindestens ein anionisches Dispergiermittel und/oder oberflächenaktives Mittel mit einem HLB-Wert von beispielweise 8
- 25 bis 20 [zur Definition des HLB-Wertes vgl. W.C. Griffin, Journal of Society of Cosmetic Chemist, Band 1, 311 (1950)] mitverwenden. Man erreicht dadurch, dass die festen Mischungen beim Eintragen in Wasser besser dispergierbar und die daraus hergestellten Dispersionen stabiler sind als solche Mischungen, die frei von Dispergiermitteln
- 30 und oberflächenaktiven Mitteln sind. Als anionische Dispergiermittel kommen beispielsweise Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd
- 35 Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff sowie Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff
- In Betracht. Die anionischen Dispergiermittel können sowohl in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von primären, sekundären und
- 40 tertiären Aminen ableiten, z.B. eignen sich die Ammoniumsalze von Dimethylamin, Trimethylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind be-

kannt und im Handel erhältlich. Sie werden durch Kondensieren der genannten Bestandteile hergestellt, wobei man anstelle der freien Säuren auch die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen kann. Als Katalysator bei der Kondensation eignen sich beispielsweise Säuren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Naphthalinsulfonsäure oder deren Alkalimetall-  
5 salze werden mit Formaldehyd vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 2 und meistens im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1 kondensiert. Das Molverhältnis für die Herstellung von Kondensaten aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd liegt ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich, wobei man beliebige Mischungen von Phenol  
10 und Phenolsulfonsäure anstelle von Naphthalinsulfonsäure bei der Kondensation mit Formaldehyd einsetzt. Anstelle von Phenolsulfonsäure kann man auch die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Phenolsulfonsäure verwenden. Die Kondensation der oben angegebenen Ausgangsstoffe kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Harnstoff durchgeführt werden. Beispielsweise verwendet man, bezogen auf Naphthalinsulfonsäure oder auf die Mischung von Phenol und Phenolsulfonsäure 0,1 bis 5 Mol  
15 Harnstoff pro Mol Naphthalinsulfonsäure beziehungsweise pro Mol der Mischung aus Phenol und Phenolsulfonsäure.

Die Kondensationsprodukte haben beispielsweise Molmassen in dem Bereich von 800  
20 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 und insbesondere von 4 000 bis 25 000. Vorzugsweise setzt man als anionische Dispergiermittel Salze ein, die man beispielsweise durch Neutralisation der Kondensationsprodukte mit Alkalimetallhydroxiden wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid oder Ammoniak erhält.

25 Als anionische Dispergiermittel kann man auch amphiphile Copolymerisate aus

hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und  
hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe wie monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch  
30 ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen

einsetzen. Solche Copolymere haben beispielsweise eine Molmasse  $M_w$  von 1 500 bis 100 000. Beispiele für derartige Dispergiermittel sind Copolymerisate aus  $C_4$ - bis  $C_{12}$ -Olefinen und Maleinsäureanhydrid. Das molare Verhältnis zwischen Maleinsäureanhydrid und Olefin liegt z.B. in dem Bereich von 0,9 : 1 bis 3 : 1. Diese Copolymerisate  
35 werden bevorzugt in hydrolysierten Form als Salze mit Alkalimetall- oder Ammoniumionen eingesetzt. Sofern man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen ein anionisches Dispergiermittel verwendet, so betragen die verwendeten Mengen 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%.

40 Gegebenenfalls kann man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen oberflächenaktive Mittel wie alkoxylierte Alkohole mit 12 bis 24 C-Atomen und einem



Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsgrad von 4 bis 50, vorzugsweise 5 bis 20 mitverwenden. Bezogen auf Reaktivleimungsmittel beträgt die Menge der gegebenenfalls mitverwendeten oberflächenaktiven Mittel 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%.

5

10

15

Die beiden wesentlichen Komponenten der Mischung – Reaktivleimungsmittel und Stärke – werden vorzugsweise in einem Extruder oder Knetter homogenisiert. Bevorzugte Mischaggregate sind selbstreinigende Extruder, deren Welle bzw. Wellen mit mischenden und/oder knetenden Elementen ausgestattet sind. Geeignete Extruder sind beispielsweise Doppelschneckextruder oder Planetwalzenextruder. Der Wassergehalt der Stärke reicht meistens aus, damit während des Mischens der Stärke mit mindestens einem Reaktivleimungsmittel eine Destrukturierung (Aufschluß) der Stärke erfolgt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Stärke durch Einleiten von Wasserdampf in die Schmelze aufgeschlossen. Besonders homogene Mischungen erhält man, wenn man Reaktivleimungsmittel und Stärke kontinuierlich in einem Extruder unter Einwirkung von Ultraschall mischt.

20

Der verwendete Extruder läßt sich in mehrere Verfahrenszonen unterteilen. Die einzelnen Verfahrenszonen müssen nicht identisch sein mit den einzelnen Extruderschüssen. Im allgemeinen reicht eine Verfahrenszone über mehrere Extruderschüsse.

25

Beispielhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist das folgende allgemeine Schema:

Zone 1: Zufuhr der Komponenten, kann über mehrere Schüsse reichen und ist versehen mit Zufuhröffnungen für Feststoff, Flüssigkeits- und gegebenenfalls Dampfzufuhr. Dabei können je Extruderschuß eine oder mehrere Zufuhröffnungen vorgesehen sein.

30

Die Zufuhröffnungen können oben, seitlich oder auch unten an jedem der betrachteten Extruderschüsse angebracht sein, wobei jede erdenkbare Kombination möglich ist, beispielsweise obenliegende große Zufuhröffnungen für Pulverdosierung und unten- oder seitlich liegende für Flüssigdosierungen und gegebenenfalls oben, seitlich oder unten liegende Zufuhröffnungen für Dampf.

35

In einer anderen besonderen Ausführungsform werden die festen Komponenten über eine seitliche Dosier- und Füttereinrichtung dem Extruder zugeführt und die flüssigen Komponenten und gegebenenfalls der Dampf werden seitlich, von oben oder von unten eingeführt.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die festen, im allgemeinen pulverförmigen Komponenten (Stärke) über eine Seitenfüttereinrichtung in den gleichen Schuß wie die flüssigen Komponenten (Reaktivleimungsmittel) eingeführt. Dampf kann gegebenenfalls einen Schuß stromab über ein Ventil zugeführt werden. Im Bereich der Zone

1 sind die Schneckenelemente beispielsweise als reine Fördererlemente ausgebildet, wobei sie sich in Steigung, Gangzahl und Profil entsprechend der Aufgabenstellung unterscheiden können. In einer bevorzugten Ausführung werden zweigängige Schneckenelemente unterschiedlicher Steigung mit Erdmenger-Profil eingesetzt. Denkbar  
5 sind jedoch auch andere Profile, wie beispielsweise Schubkantenprofil u.a.

In der sich daran anschließenden Zone 2, die sich in der Regel ebenfalls über mehrere Extruderschüsse erstreckt, erfolgt der Stärkeaufschluß durch intensives Vermischen und Kneten der Komponenten. In der Regel werden hier geschlossene Gehäuse ein-  
10 gesetzt. Die Extruderschnecke ist in diesem Bereich mit fördernden und mischenden Elementen ausgestattet, die je nach eingesetzten Ausgangsstoffen und deren Mengenverhältnis unterschiedlich ausgewählt und angeordnet werden können. Als fördernde Elemente kommen zunächst alle bereits unter Zone 1 beschriebenen Elemente in Frage. Als mischende und knetende Elemente kommen neutrale oder fördernde Knet-  
15 blöcke unterschiedlicher Breite und Knetscheibenzahl in Betracht, wobei auch rückwärts fördernde Knetblöcke geeignet sind. Weiterhin geeignete Mischelemente sind Zahnscheiben, Zahnmischelemente und Schmelzemischelemente der unterschiedlichsten Ausführungsformen, wie sie von den verschiedenen Herstellern angeboten werden. Auch Stauscheiben und rückwärts fördernde Schneckenelemente können den  
20 gewünschten Mischeffekt ausüben. In einer besonderen erfindungsgemäßen Ausführungsform ist der Extruder in einem Teil der Zone 2 abwechselnd mit fördernden und einzelnen Misch- und Knetelementen ausgestattet. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform abwechselnd mit fördernden Elementen und Gruppierungen von Knetelementen.

25 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Aufschluß der Stärke durch das zusätzliche Einbringen von Energie, beispielsweise mit Hilfe von Ultraschall unterstützt.

30 An die Zone 2 schließt sich die Einmischzone 3 an, in der die aufgeschlossene Stärke mit einer Schmelze mindestens eines Reaktivleimungsmittels vereinigt wird. Das Reaktivleimungsmittel wird separat vom Extruder, beispielsweise in einem Kessel aufgeschmolzen. Die Dosierung der Schmelze des Reaktivleimungsmittels erfolgt am Anfang der Einmischzone, beispielsweise über ein Einspritzventil durch eine Öffnung in dem  
35 entsprechenden Extruderschuß von oben, von unten oder von der Seite des Extruders. Denkbar sind auch mehrere Einspritzöffnungen, die parallel nebeneinander, übereinander, gegenüberliegend oder kreisförmig um den Extruderquerschnitt angeordnet sein können. Außer dem Dosierschuß mit mindestens einer Dosieröffnung enthält der Einmischabschnitt weitere geschlossene Gehäuseschüsse.

40 Die Extruderschnecke enthält in diesem Abschnitt fördernde und mischende Elemente. Geeignet sind Elemente, wie sie beispielsweise in den Beschreibungen der Zonen 1

## 8

und 2 beschrieben sind. Die Anordnung erfolgt vorzugsweise derart, dass mischende und fördernde Elemente miteinander abwechseln. Beispielfhaft seien erwähnt Gruppen aus fördernden Knetblöcken oder Zahnmischelementen, wobei auch Kombinationen aus fördernden und rückfördernden oder fördernden und neutralen Knetblöcken geeignet sind.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- Anschließend an die Einmischzone 3 folgt die Entgasungszone 4. In diesem Bereich weist der Extruder einen oder mehrere Gehäuseschüsse mit einer oder mehreren Entgasungsöffnungen auf. Die Entgasungsöffnungen haben bevorzugt einen großen Querschnitt, um eine möglichst hohe Entgasungsleistung zu gewährleisten. Sie können nach oben angeordnet sein, oder seitlich nach einer oder zwei Seiten, oder sowohl nach oben als auch seitlich, als auch nach unten, wenn geeignete Maßnahmen getroffen werden, um das Heraustreten des Extruderinhalts zu unterbinden. Die Entgasungsöffnungen können rein atmosphärisch betrieben werden, oder teilweise atmosphärisch und teilweise unter Vakuum. In bestimmten Fällen ist auch ein Betrieb unter Überdruck denkbar. In der Entgasungszone werden leicht flüchtige Bestandteile aus der Mischung entfernt, insbesondere wird in diesem Teil des Extruders das für den Stärkeaufschluß erforderliche Wasser ganz oder teilweise aus der Mischung entfernt.
- Die Entgasungen können als einfacher Entgasungsdom mit entsprechenden Einsätzen in die Extruderöffnungen betrieben werden. Es ist aber auch, um den Austritt von Produkt zu verhindern, die Verwendung von Rückhalteschnecken auf den Entgasungsöffnungen möglich. In einer besonders bevorzugten Ausführung werden die Entgasungen atmosphärisch und ohne Rückhalteschnecken betrieben. In einer anderen bevorzugten Ausführung werden die Entgasungen unter Vakuum betrieben. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Entgasungen bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt, beispielsweise die erste atmosphärisch und die weiteren unter vermindertem Druck. Die Extruderschnecke weist im Entgasungsbereich im wesentlichen Förder Elemente auf. In einer besonderen Ausführungsform kann bei Betreiben unterschiedlicher Entgasungsöffnungen bei unterschiedlichem Druck auch die Verwendung von stauenden Elementen (wie beispielsweise unter Zone 1 und 2 als knetende Elemente beschrieben ) von Vorteil sein.

An die Entgasungszone 4 schließt sich die Austragszone 5 an. Diese besteht aus einem oder mehreren geschlossenen Gehäusen mit fördernden Schneckenelementen. Die Austragszone kann mit einer Düsenplatte, einer Schlitzdüse oder anderen Elementen abgeschlossen sein. Der Extruder kann aber auch direkt mit einem formgebenden Verfahrensteil verbunden sein, in dem die austretende Schmelze in eine weiter verarbeitbare Form (Pulver, Granulat, Strang, Schuppen) gebracht wird. Für die Herstellung von Pellets oder Schuppen werden die nach dem Stand der Technik bekannten Maschinen wie z.B. Kühlband, Kühlwalze oder ähnliches verwendet. Für Pulver werden in der Regel Mahlaggregate angeschlossen.

In einer besonderen Ausführungsform wird der Extruder im Austragsbereich gekühlt, so dass das fertige Produkt als agglomeriertes Pulver ausgetragen wird. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die abkühlende Schmelze über eine Düsenleiste auf ein Kühlband oder eine Kühlwalze getropft, wobei sie erstarrt. Das Produkt wäre in diesem Fall ein staubfreies Granulat oder Pastillen.

Das Mischen von Reaktivleimungsmittel und Stärke erfolgt in Gegenwart eines Destrukturierungsmittels für Stärke. Solche Mittel sind für den Aufschluß von Stärke notwendig. Beispiele für Destrukturierungsmittel sind Wasser, Alkohole, Harnstoff, Dimethylharnstoff und/oder Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid und ein- oder beidseitig mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylgruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole. Bevorzugt eingesetztes Destrukturierungsmittel ist Wasser, das beispielsweise aufgrund des Feuchtegehalts von Stärke praktisch immer bei der Herstellung der Mischungen anwesend ist oder beim Mischen zugesetzt wird. Wie oben bereits beschrieben, kann Wasser auch dampfförmig, insbesondere als überhitzter Wasserdampf in die Mischapparatur eingebracht werden.

Reaktivleimungsmittel und Stärke werden beispielsweise im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 eingesetzt. Das Mischungsverhältnis von Reaktivleimungsmittel zu Stärke liegt meistens zwischen 9 Gew.-Teilen Reaktivleimungsmittel und 1 Gew.-Teil Stärke bis zu 1 Gew.-Teil Reaktivleimungsmittel und 9 Gew.-Teilen Stärke. Besonders bevorzugte Mischungen enthalten 2 bis 6, insbesondere 3 bis 5 Gew.-Teile Reaktivleimungsmittel auf 1 Gew.-Teil Stärke.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung fester Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, wobei man mindestens ein Reaktivleimungsmittel mit mindestens einer Stärke in einer Schmelze in Gegenwart mindestens eines Destrukturierungsmittels für Stärke unter Einwirkung von Scherkräften bei Temperaturen von 65 bis 250°C, vorzugsweise 75 bis 190°C mischt und die Schmelze anschließend auf Raumtemperatur abkühlt. Das Mischen der einzelnen Komponenten kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich vorgenommen werden. Als Reaktivleimungsmittel wird beispielsweise mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketene, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylbernsteinsäureanhydride, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenylbernsteinsäureanhydride oder deren Mischungen und als Stärke vorzugsweise eine kationische Stärke eingesetzt. Beide Komponenten werden vorzugsweise in Gegenwart mindestens eines Emulgators in einem Extruder unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf in der Mischzone des Extruders gemischt. Um besonders homogene Mischungen herzustellen, führt man das Mischen der Komponenten kontinuierlich in einem Extruder unter Einwirkung von Ultraschall durch.

## 10

Die so erhältlichen Mischungen, die bei Raumtemperatur in fester Form vorliegen, beispielsweise als Pulver, Stränge, Schuppen oder Granulate, sind – insbesondere wenn sie einen Emulgator enthalten – leicht in Wasser dispergierbar. Die Teilchengröße der Reaktivleimungsmittel in der Mischung mit Stärke beträgt beispielsweise 0,1 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$ . Die Reaktivleimungsmittel liegen in der festen Mischung als Gemenge bzw. Aggregate vor. Die erfindungsgemäßen Mischungen werden in Form von wässrigen Dispersionen als Prozesshilfsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Solche wässrigen Dispersionen, die dem Papierstoff bei der Papierherstellung zugesetzt werden, führen zur Masseleimung und zur Verfestigung von Papier. Sie können jedoch auch zur Oberflächenleimung von Papier eingesetzt werden.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben sind Gewichtsprozent, sofern sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt.

Die Bestimmung des Leimungsgrades erfolgte nach Cobb<sub>60</sub> gemäß DIN EN 20 535. Die Tintenschwimmzeit wurde gemäß DIN 53 126 mit einer Prüftinte (blau) bestimmt. Der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen der Dispersionen wurde durch Fraunhofer-Beugung mit einem Coulter Gerät vom Typ LS 230 mit einem small volume module bestimmt.

20

## Beispiel 1

Man verwendete einen Technikumsextruder der Baureihe ZSK 25 der Firma Coperion Werner & Pfleiderer mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm und einer Gesamtlänge von 13 Schuß.

25

In Schuß 2 wurde über eine Förderschnecke vom Typ ZSB 25 seitlich die Stärke als Pulver zugefahren. In den gleichen Schuß wurde eine Mischung aus Wasser und Emulgator eingepumpt.

30

In Schuß 3 wurde über einen Dampferzeuger Dampf mit der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur eindosiert.

Schuß 4-6 beinhaltete die Stärke-Aufschlußzone mit Gruppierungen von Knetblöcken. In diesem Bereich war zur Unterstützung des Aufschlusses der Stärke und einer besseren Homogenisierung ein Ultraschall-Finger (Dr. Hilscher, Watt) eingebaut.

35

Schuß 7-9 beinhaltete die Einmischzone von Alkyldiketen (AKD). AKD wurde in einem separaten Behälter aufgeschmolzen und mittels einer Pumpe mit definiertem Durchsatz eindosiert.

40

## 11

Schuß 10-11 beinhaltet die Entgasungszonen mit obenliegenden atmosphärisch betriebenen Entgasungsöffnungen.

- 5 Schuß 12-13 beinhaltet die Austragszonen, die bei niedrigeren Temperaturen als der restliche Extruder betrieben wurden.

Alle relevanten Daten sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

10. Komponente 1 : kationische Stärke Hi-Cat® (Fa. Roquette) 21370, 89%ig  
 Komponente 2 : handelsüblicher anionischer Emulgator (Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsprodukt (Tamol® NN) in Wasser gelöst, 6,23%ig  
 Komponente 3 : Dampf, 180°C Zufuhrtemperatur  
 Komponente 4 : C<sub>16</sub>-/C<sub>18</sub>-Alkyldiketen (separat aufgeschmolzen und mit einer Temperatur von 75-80°C dosiert)

15

Tabelle 1

Komponente	Einheit	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
1	g/h	810	972	1620
2	g/h	600	720	900
3	g/h	450	540	900
4	g/h	3000	3600	6000
Schneckendrehzahl	min <sup>-1</sup>	150	150	150
Verweilzeit	sec	134	124	80
Temperaturprofile	°C			
Schüsse 1 - 5		100	100	100
Schüsse 6 - 10		110	110	110
Schuss 11		29	27	74
Schuss 12		29	27	22
Ultraschall Amplitude	%	100	100	100
NFA	%	82,4	81,4	82,4
Produktkonsistenz am Extruderausgang		weiß, bröckelig	weiß, bröckelig	weiß, bröckelig

Beispiele 4 bis 6

Emulgieren der Mischungen aus AKD und Stärke in Wasser

- 5 468 g der nach den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Mischungen aus Alkyldiketen und Stärke wurden in 1,032 kg vollentsalztem Wasser bei einer Temperatur von 85°C mit einem Ultraturrax während 10 Minuten emulgiert und anschließend in einem APV-Gaulin Hochdruckhomogenisator der Type LAB 100 zweimal bei 150 bar homogenisiert. Danach kühlte man die Emulsion sofort auf 20°C ab und bestimmte die in Tabelle 2
- 10 angegebenen Eigenschaften der Dispersionen.

Anwendungstechnische Prüfung als Masseleimungsmittel:

- 15 Man stellte eine 0,8%ige Slurry eines Gemisches aus Birken- und Kiefernulfat in Wasser her. Zu dieser Fasersuspension wurden 20% gemahlenes Calciumcarbonat, bezogen auf Faserstoff, dosiert. Anschließend wurden 0,5% einer kationischen Massestärke, die laut Tabelle 2 eingesetzten Leimungsmittel in einer Konzentration von jeweils 0,08 g/l und ein Retentionsmittel (anionisches Polyacrylamid) zugegeben. Daraus
- 20 stellte man dann in einem Rapid-Köthen-Blattbildner Laborblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> her, trocknete sie, klimatisierte sie 24h bei 50% Luftfeuchte und bestimmte dann die Leimungswirkung der jeweils verwendeten Leimungsmittel. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	Stabilität der Disper- sion nach 90 d / RT	Viskosität der Disper- sion nach 90 d / RT	Teilchen- größen- verteilung in $\mu\text{m}$	Cobb <sub>60</sub> mit 0,08g/l	Tintenschwimm- dauer in min
Basoplast 2030 LC* (Vergleichs- beispiel)	Mittel	600 mPas	1,2	35	35
Beispiel 4 (Dispersion der Mi- schung von Beisp. 1)	Sehr gut	520 mPas	0,8	31	35
Beispiel 5 (Dispersion der Mi- schung von Beisp. 2)	Gut	420 mPas	0,72	30	35
Beispiel 6 (Dispersion der Mi- schung von Beisp. 3)	Sehr gut	550 mPas	0,75	31	35

\* Basoplast 2030 LC ist eine handelsübliche 20,5 %ige wässrige AKD Dispersion



## Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke

### Zusammenfassung

- 5 Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, die erhältlich sind durch Mischen mindestens eines Reaktivleimungsmittels mit mindestens einer Stärke in einer Schmelze in Gegenwart mindestens eines Destrukturierungsmittels für Stärke unter Einwirkung von Scherkräften bei Temperaturen von 65 bis 250°C und Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur, Verfahren zur Herstellung der festen Mischungen
- 10 durch Mischen eines Reaktivleimungsmittels mit einer Stärke in einer Schmelze in Gegenwart mindestens eines Destrukturierungsmittels für Stärke unter Einwirkung von Scherkräften bei Temperaturen von 65 bis 250°C und Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur und Verwendung der so erhältlichen festen Mischungen in Form von wässrigen Dispersionen als Prozesshilfsmittel bei der Herstellung von Papier.